

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-226707

(P2002-226707A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 81/02

C 0 8 L 81/02

3 D 0 3 8

B 6 0 K 15/03

23/02

4 J 0 0 2

C 0 8 L 23/02

B 6 0 K 15/02

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-23454(P2001-23454)

(22) 出願日 平成13年1月31日 (2001.1.31)

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 小野 悟

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(74) 代理人 100079142

弁理士 高橋 祥泰 (外1名)

最終頁に続く

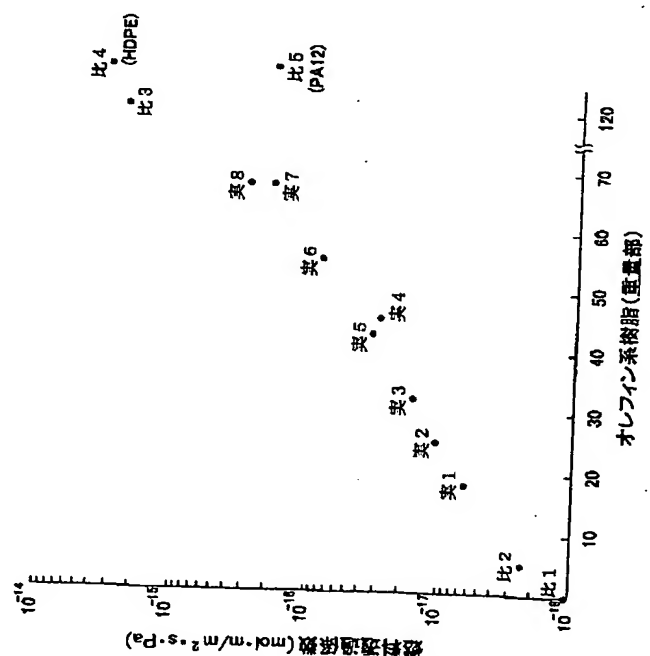
(54) 【発明の名称】 燃料系部品

(57) 【要約】

【課題】 耐燃料透過性に優れ、かつ耐衝撃性及び耐熱性にも優れる燃料系部品を提供する。

【解決手段】 (a) ポリフェニレンスルフィド樹脂及び (b) オレフィン系樹脂が組成物全体の80重量%以上を占め、(b)の含有量が、(a)100重量部に対し、10~100重量部である樹脂組成物からなる燃料系部品であって、上記樹脂組成物は、40℃における燃料 (Fuel C/エタノール=90/10) 透過係数が $3.3 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 以下である。

(図1)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリフェニレンスルフィド樹脂及び (b) オレフィン系樹脂が組成物全体の80重量%以上を占め、(b)の含有量が、(a)100重量部に対し、10～100重量部である樹脂組成物からなる燃料系部品であって、

上記樹脂組成物は、40℃における燃料(FuelC/エタノール=90/10)透過係数が $3.3 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 以下であることを特徴とする燃料系部品。

【請求項2】 請求項1において、上記樹脂組成物は、23℃50RH%、ASTM-D638に従って測定した引張破断伸び度が30%以上であることを特徴とする燃料系部品。

【請求項3】 請求項1において、上記樹脂組成物は、ASTM-D256に従って測定したアイゾット衝撃強度が100J/m以上であることを特徴とする燃料系部品。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項において、上記(b)オレフィン系樹脂は、 α -オレフィン60～99重量%と α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステル1～40重量%とを共重合してなるオレフィン系共重合体であることを特徴とする燃料系部品。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項において、上記(b)オレフィン系樹脂が、上記樹脂組成物中に平均粒子径0.5 μm 以下で分散していることを特徴とする燃料系部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、樹脂材料からなる燃料系部品に関し、特に耐燃料透過性に優れ、かつ耐衝撃性及び耐熱性にも優れる燃料系部品に関する。

【0002】

【従来技術】燃料タンク、バルブ等の自動車用燃料系部品は、従来、耐衝撃性及び耐薬品性に優れかつ低コストであるHDPE(高密度ポリエチレン)が適用されてきた。しかし、HDPEは分子間の空隙が大きく、また凝集力も低いので、燃料透過性が大いという問題がある。昨今環境規制の一環としてエバポレーション規制があり、炭化水素の蒸散を抑制することが求められている。このため、耐燃料透過性に優れた燃料系部品用材料が望まれている。しかし、従来のHDPEでは上記の理由から対応が困難である。

【0003】最近では耐燃料透過性に優れる材料としてポリアミド12、ポリアミド6等の材料も検討されているが、HDPEに比べて耐衝撃性に劣り、アルコール入り燃料に対しては耐燃料透過性に劣る。アルコール入り燃料に対する耐透過性に優れる材料として、液晶ポリマー、ポリケトン、PBT、PPSなどが挙げられるが、いずれも靱性、耐衝撃性に劣るという欠点がある。そこ

で、発明者は、耐燃料透過性に極めて優れ、かつ背反特性である耐衝撃性及び耐熱性にも優れる材料として、ポリフェニレンスルフィド樹脂(以下、PPS樹脂ともいう。)とオレフィン系樹脂とのアロイ材を見出した。

【0004】

【解決しようとする課題】本発明はかかる従来の問題点に鑑み、耐燃料透過性に優れ、かつ耐衝撃性及び耐熱性にも優れる燃料系部品を提供しようとするものである。

【0005】

10 【課題の解決手段】請求項1の発明は、(a)ポリフェニレンスルフィド樹脂及び(b)オレフィン系樹脂が組成物全体の80重量%以上を占め、(b)の含有量が、(a)100重量部に対し、10～100重量部である樹脂組成物からなる燃料系部品であって、上記樹脂組成物は、40℃における燃料(FuelC/エタノール=90/10)透過係数が $3.3 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 以下であることを特徴とする燃料系部品である。

20 【0006】本発明の燃料系部品は、上記構成を有するため、気体、液体の燃料に対する耐透過性が優れると共に、柔軟性、耐衝撃性、耐熱性、熱安定性、耐薬品性にも均衡して優れる。また、燃料系部品は、高圧付加時でも燃料漏れが少なく、優れた強度を発揮できる。

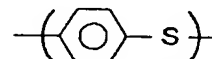
【0007】本発明の燃料系部品は、40℃における燃料(FuelC/エタノール=90/10)透過係数が $3.3 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ($1.0 \times 10^{-10} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)以下の樹脂組成物からなる。このため、燃料系部品の燃料透過を抑制することができる。一方、上記樹脂組成物の燃料透過係数が $3.3 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ を超える場合には、耐燃料透過性が十分とはいえない。上記樹脂組成物の燃料透過係数は $3.3 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 以下であることが好ましい。これにより、更に耐燃料透過性が向上し、実用的に殆ど燃料が透過しないレベルとなる。

【0008】(1)ポリフェニレンスルフィド樹脂(PPS樹脂)

上記樹脂組成物に含まれている(a)PPS樹脂は、下記の構造式で示される繰返し単位を含む重合体である。

【0009】

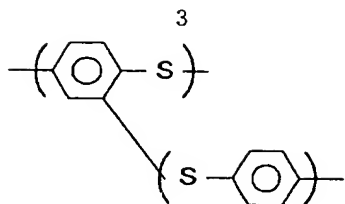
【化1】



【0010】PPS樹脂は、耐熱性の点から、上記繰返し単位を70モル%以上、特に90モル%以上を含む重合体であることが好ましい。PPS樹脂はその繰返し単位の30モル%未満を下記の構造式を有する繰返し単位などで構成することが可能である。

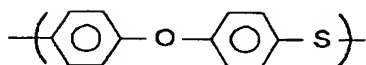
【0011】

【化2】



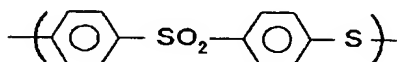
【 0 0 1 2 】

【化3】



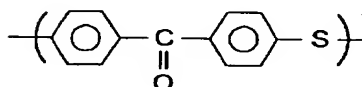
【 0 0 1 3 】

【化4】



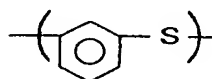
【0014】

【化5】



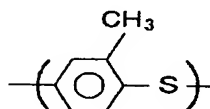
【 0 0 1 5 】

【化6】



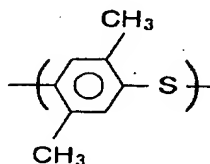
【 0 0 1 6 】

【化7】



【 0 0 1 7 】

【化8】



【0018】PPS樹脂としては、特公昭45-3368号公報に開示されている方法により得られる比較的分子量の小さい重合体、特公昭52-12240号公報で開示される方法により得られる実質的に直鎖状で比較的高分子量の重合体等がある。

【0019】上記特公昭45-3368号公報記載の方法で得られた重合体は、重合後酸素雰囲気下において加熱することによりあるいは過氧化物などの架橋剤を添加して加熱することにより、高重合度化して用いることも可能である。本発明においてはいかなる方法により得られたPPS樹脂を用いることも可能であるが、本発明の効果が顕著であること及びPPS樹脂自体の靱性、柔軟

性及び耐衝撃性が優れるという理由で前記特公昭52-12240号公報で代表される製造法により実質的に直鎖状で比較的高分子量の重合体が好ましく用いられる。

【0020】本発明で用いられるPPS樹脂は、上記重合工程を経て生成した後、i) 酸処理、ii) 熱水処理又はiii) 有機溶媒による洗浄を施されたものであることが好ましい。

【0021】 i) 酸处理

酸処理に用いる酸は、PPS樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸及びプロピル酸などが挙げられる。なかでも酢酸及び塩酸がより好ましく用いられるが、硝酸のようなPPS樹脂を分解、劣化させるものは好ましくない。酸処理の方法は、酸又は酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌又は加熱することも可能である。例えば、酢酸を用いる場合、pH4の水溶液を80～90℃に加熱した中にPPS樹脂粉末を浸漬し、30分間攪拌することにより十分な効果が得られる。酸処理を施されたPPS樹脂は、残留している酸又は塩などを物理的に除去するため、水又は温水で数回洗浄することが必要である。洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で、蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

【0022】ii) 熱水処理

本発明において使用する PPS 樹脂を熱水処理するにあたり、熱水の温度を 100℃以上、より好ましくは 120℃以上、さらに好ましくは 150℃以上、特に好ましくは 170℃以上とすることが重要であり、100℃未満では PPS 樹脂の好ましい化学的変性の効果が小さいため好ましくない。上記熱水処理による PPS 樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量の PPS 樹脂を投入し、压力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS 樹脂と水との割合は、水の多い方が好ましいが、通常、水 1 リットルに対し、PPS 樹脂 200g 以下の比が選択される。熱水処理の雰囲気は、不活性雰囲気下とすることが望ましい。末端基の分解は好ましくないもので、これを回避するためである。この熱水処理操作を終えた PPS 樹脂は、残留している成分を除去するため温水で数回洗浄するのが好ましい。

【0023】 i i i) 有機溶媒での洗浄

PPS樹脂の洗浄に用いる有機溶媒は、PPS樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はなく、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホラスアミド、ピペラジノン類などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スル

ホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジブロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、パークロルエチレン、モノクロルエタン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、パークロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒及びベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のうちでも、N-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド及びクロロホルムなどの使用が特に好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類又は2種類以上の混合で使用される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌又は加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温〜300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなる程洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温〜150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。圧力容器中で、有機溶媒の沸点以上の温度で加圧下に洗浄することも可能である。また、洗浄時間についても特に制限はない。洗浄条件にもよるが、パッチ式洗浄の場合、通常5分間以上洗浄することにより十分な効果が得られる。また連続式で洗浄することも可能である。

【0024】重合により生成したPPS樹脂は、有機溶媒で洗浄するのみで十分であるが、本発明の効果をさらに発揮させるために、水洗浄又は温水洗浄と組み合わせるのが好ましい。また、N-メチルピロリドンなどの高沸点水溶性有機溶媒を用いた場合は、有機溶媒洗浄後、水又は温水で洗浄することにより、残存有機溶媒の除去が容易に行えて好ましい。これらの洗浄に用いる水は蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

【0025】本発明において用いるPPS樹脂の熔融粘度は、得られる組成物の柔軟性及び耐衝撃性を高度にバランスさせるためには、ASTM-D1238に従って測定したメルトフローレート(315、5℃、荷重0.49MPa(5000g))が250g/10min以下であるものが好ましく、特に150g/10min以下であるものがより好ましく用いられる。

【0026】(2)オレフィン系樹脂

次に、上記樹脂組成物に含まれている(b)オレフィン系樹脂とは、オレフィンを(共)重合した重合体であり、具体的には、オレフィン系(共)重合体、及びそれにエポキシ基、酸無水物基、カルボン酸金属錯体などの官能基を有する単量体成分(以下、官能基含有成分と

略す。)を導入して得られるオレフィン系(共)重合体(変性オレフィン系(共)重合体)などが挙げられる。本発明においてオレフィン系樹脂は1種又は2種以上で使用することも可能である。

【0027】オレフィン系(共)重合体としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、イソブチレンなどの α -オレフィン単独又は2種以上を重合して得られる(共)重合体、 α -オレフィンとアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸及びそのアルキルエステルとの共重合体などが挙げられる。オレフィン系(共)重合体の好適な具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/アクリル酸メチル共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/アクリル酸ブチル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル共重合体、エチレン/メタクリル酸エチル共重合体、エチレン/メタクリル酸ブチル共重合体などが挙げられる。

【0028】また、オレフィン系共重合体には40重量%以下で、かつ本発明の目的を損なわない範囲で、さらに共重合可能な他の不飽和モノマ、例えば、ビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル及びスチレンなどを共重合せしめてもよい。

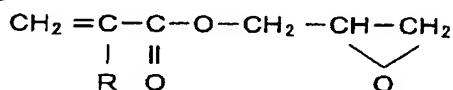
【0029】上記オレフィン系(共)重合体にエポキシ基、酸無水物基、カルボン酸金属錯体などの官能基を有する単量体成分を導入するための官能基含有成分の例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビシクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物などの酸無水物基を含有する単量体、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジルなどのエポキシ基を含有する単量体、カルボン酸金属錯体などを含有する単量体が挙げられる。これら官能基含有成分を導入する方法は特に制限なく、共重合させたり、オレフィン重合体にラジカル開始剤を用いてグラフト導入する方法を用いることができる。官能基を含有する単量体成分の導入量はオレフィン(共)重合体全体に対して0.001~40モル%、好ましくは0.01~35モル%の範囲内であるのが適当である。本発明で特に有用なオレフィン(共)重合体にエポキシ基、酸無水物基、カルボン酸金属錯体などの官能基を有する単量体成分を導入して得られるオレフィン(共)重合体としては、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを必須共重合成分とするオレフィン系(共)重合体、 α -オレフィンと酸無水物基を含有する単量体を必須共重合成分とするオレフィン系(共)重合体及び α -オレフィン

とカルボン酸金属錯体を必須共重成分とするオレフィン系共重合体が好ましく挙げられる。また、これら共重合体にはさらに、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸及びそのアルキルエステル等を共重合することも可能である。

【0030】本発明においては特に α -オレフィンと α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを必須成分とするオレフィン系共重合体の使用が好ましい。上記 α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルとしては、下記的一般式により示される化合物を用いることができる。式中、Rは水素原子又は低級アルキル基を示す。

【0031】

【化9】



【0032】上記 α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルは、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル及びエタクリル酸グリシジルなどが挙げられるが、なかでもメタクリル酸グリシジルが好ましく使用される。 α -オレフィンと α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルを必須共重成分とするオレフィン系共重合体の具体例としては、エチレン/プロピレン-g-メタクリル酸グリシジル共重合体("g"はグラフトを表す。以下同じ)、エチレン/ブテン-1-g-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/アクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸グリシジル共重合体が好ましく用いられる。

【0033】本発明の燃料系部品は、PPS樹脂本来の高い耐熱性、熱安定性、耐薬品性を損なわないためには、(a) PPS樹脂及び(b) オレフィン系樹脂の合計量が樹脂組成物全体の80重量%以上であることが必要であり、90重量%以上であることがより好ましい。

【0034】また、オレフィン系樹脂の配合割合は、PPS樹脂100重量部に対して、10~100重量部である。このため、耐燃料透過性、耐熱性及び耐衝撃性に優れた燃料系部品を得ることができる。一方、オレフィン系樹脂が10重量部未満の場合には、耐衝撃性の改良効果が得にくく、逆に、100重量部を超える場合には、PPS樹脂本来の耐燃料透過性、耐熱性、熱安定性、耐薬品性、耐油性が損なわれるばかりでなく、溶融

混練時の増粘が大きくなり、射出成形性が損なわれる傾向が生じるため、好ましくない。

【0035】好ましくは、オレフィン系樹脂の配合割合は、PPS樹脂100重量部に対して、10~60重量部である。これにより、耐燃料透過性、耐衝撃性ともに優れた材料を得ることができる。更に好ましくは、オレフィン系樹脂の配合割合は、PPS樹脂100重量部に対して、10~45重量部である。これにより、実用的に殆ど燃料が透過しなくなる。

【0036】上記樹脂組成物は、さらに以下に説明するような酸化防止剤あるいはその他の添加剤を配合することが可能である。

(3) 酸化防止剤

本発明においては、上記(a)ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、更に(c)フェノール系、チオエーテル系及びリン系の中から選ばれた1種以上の酸化防止剤を0.01~5重量部含有することが好ましい。これにより、耐熱性改良及び成形時にガス成分の発生を抑制することができる。また、フェノール系及びリン系酸化防止剤を併用して使用することは、特に耐熱性及び熱安定性保持効果が大きく好ましい。

【0037】フェノール系酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物が好ましく用いられ、具体例としては、トリエチレングリコールビス[3-t-ブチル-(5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-s-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどが挙げられる。中でも、エステル型高分子ヒンダードフェノールタイプが好ましく、具体的には、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェ

ニル) プロピオネート]、3, 9-ビス [2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ) -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンなどが好ましく用いられる。

【0038】次にチオエーテル系酸化防止剤としては、テトラキス [メチレン-3-(ドデシルチオ) プロピオネート] メタン、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネートなどが挙げられる。

【0039】次にリン系酸化防止剤としては、ビス

(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス (2, 4-ジ-*n*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) -4, 4'-ビスフェニレンホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、トリフェニルホスファイト、3, 5-ジ-*n*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスフォネートジエチルエステルなどが挙げられる。中でも、酸化防止剤の揮発や分解を少なくするために、酸化防止剤の融点が高いものが好ましく、具体的にはビス

(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス (2, 4-ジ-*n*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイトなどが好ましく用いられる。

【0040】(4) その他

さらに、本発明のPPS樹脂組成物には本発明の効果を損なわない範囲において、オレフィン系共重合体以外の樹脂を添加することが可能である。例えば、柔軟性の高い熱可塑性樹脂を少量添加することにより柔軟性及び耐衝撃性を更に改良することが可能である。但し、この量が組成物全体20重量%以上になるとPPS樹脂本来の高い耐熱性、熱安定性、耐薬品性が損なわれるため好ましくなく、特に10重量%以下の添加が好ましく使用される。

【0041】上記熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリアリルサルフォン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂などが挙げられる。また、改質を目的として、以下のような化合物の添加が可能である。

イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤、ポリアルキレンオキサイドオリゴマ系化合物、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン系化合物などの可塑剤、タルク、カオリン、有機リン化合物、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶核剤、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、モンタン酸ワックス類、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミ等の金属石鹸、エチレンジアミン・ステアリン酸・セバシン酸重縮合物、シリコン系化合物などの離型剤、次亜リン酸塩などの着色防止剤、その他、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤などの通常の添加剤を配合することができる。上記化合物は何れも樹脂組成物全体の20重量%を越えるとPPS樹脂本来の特性が損なわれるため好ましくなく、10重量%以下、更に好ましくは1重量%以下の添加が良い。

【0042】上記樹脂組成物は、混練機等により混練する。混練機は、単軸、2軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー及びミキシングロールなど通常公知の熔融混練機に供給して280~380℃の温度で混練する方法などを代表例として挙げることができるが、オレフィン系共重合体の分散形態を上記の如くコントロールするためには、せん断力を比較的強くした方が好ましい。具体的には、2軸押出機を使用して、混合時の樹脂温度が320~380℃となるように混練する方法などを好ましく用いることができる。この際、原料の混合順序には特に制限はなく、全ての原材料を配合後上記の方法により熔融混練する方法、一部の原材料を配合後上記の方法により熔融混練し更に残りの原材料を配合し熔融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後単軸あるいは2軸の押出機により熔融混練中にサイドフィーダーを用いて残りの原材料を混合する方法など、いずれの方法を用いてもよい。また、少量添加剤成分については、他の成分を上記の方法などで混練しペレット化した後、成形前に添加して成形に供することも可能である。

【0043】本発明の燃料系部品は、上記物性値を持つように、上記(a) PPS樹脂及び(b) オレフィン系樹脂の種類及び量とコンパウンド条件を調整した樹脂組成物からなる。本発明の燃料系部品の具体例としては、例えば、燃料タンク、バルブ、燃料ホース、燃料ホース継ぎ手、燃料ポンプ、燃料ポンプハウジング、キャニスターなどがある。

【0044】請求項2の発明のように、上記樹脂組成物は、23℃50RH%、ASTM-D638に従って測定した引張破断伸度が30%以上であることが好ましい。これにより、請求項1の発明の効果が発揮できる上に、製品落下衝撃性や車両衝突時などの衝撃破壊性に優れ、また耐燃料透過性にも優れる燃料系部品を得ることができる。一方、上記引張破断伸度が30%未満の場合

には、これらの特性を満足しないおそれがある。

【0045】請求項3の発明のように、上記樹脂組成物は、ASTM-D256に従って測定したアイゾット衝撃強度が100J/m以上であることが好ましい。上記アイゾット衝撃強度はノッチ付きアイゾット衝撃強度をいう。これにより、請求項1の発明の効果が発揮できる上に、上記アイゾット衝撃強度を持つ樹脂組成物により形成された燃料系部品は、製品落下衝撃性や車両衝突時などの衝撃破壊性に優れ、また耐燃料透過性にも優れる。上記アイゾット衝撃強度が100J/m未満の場合 10 にはこれらの特性を満足しない。

【0046】請求項4の発明のように、上記(b)オレフィン系樹脂は、 α -オレフィン60~99重量%と α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステル1~40重量%とを必須成分として共重合してなるオレフィン系共重合体であることが好ましい。これにより、請求項1の発明の効果が発揮できる上に、オレフィン系樹脂の分散性が向上し、十分な柔軟性を付与することができる。一方、 α -オレフィンが60重量%未満の場合、又は α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルが40重量%を超える場合には、PPS樹脂と熔融混練する際に樹脂組成物がゲル化するおそれがある。 α -オレフィンが99重量%を超える場合、又は α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルが1重量%未満の場合には、PPS樹脂と反応する官能基が少なすぎ分散性が悪く、十分な柔軟性付与効果が得られないおそれがある。

【0047】特に、 α -オレフィンが97~70重量%であり、 α 、 β -不飽和カルボン酸のグリシジルエステル3~30重量%であることが好ましい。具体例としては、エチレン/メタクリル酸グリシジルを70~97重量%/3~30重量%の割合で含有する共重合体が好ましく用いられる。

【0048】また、 α -オレフィンと酸無水物基を含有する単量体を必須共重合成分とするオレフィン系(共)重合体の具体例としては、エチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/ブテン-1-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸メチル-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/アクリル酸エチル-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/メタクリル酸メチル-g-無水マレイン酸共重合体、エチレン/メタクリル酸エチル-g-無水マレイン酸共重合体 40 が挙げられ、 α -オレフィンとカルボン酸金属錯体を必須共重合成分とするオレフィン系共重合体の具体例としては、エチレン/メタクリル酸共重合体の亜鉛錯体、エチレン/メタクリル酸共重合体のマグネシウム錯体、エチレン/メタクリル酸共重合体のナトリウム錯体などを挙げることができる。

【0049】本発明においては、上記の如く、(b)成分として、 α -オレフィン60~99重量%と α 、 β -不飽和カルボン酸カルボン酸のグリシジルエステル1~ 50

40重量%を必須共重合成分とするオレフィン系共重合体の使用が好ましいが、なかでも、かかる共重合体と、エポキシ基、酸無水物基、カルボン酸金属錯体のいずれの官能基も有しないオレフィン系(共)重合体を併用することが好ましい。例えば、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/プロピレン共重合体などが好ましく用いられる。かかる官能基を有しないオレフィン系(共)重合体としては、高い柔軟性を有することから、メルトフローレート(MFR)が比較的低いものが好ましく、特に3g/10min (ASTM-D1238、190℃、荷重0.21MPa(2160g))以下のものが好ましい。

【0050】また、かかる(b)成分として、官能基を有するオレフィン系(共)重合体と官能基を有しないオレフィン系(共)重合体とを併用する場合の併用割合は、両者の合計に対し、官能基を有するオレフィン系(共)重合体が10~40重量%、官能基を有しないオレフィン系(共)重合体が90~60重量%であることが好ましい。

【0051】請求項5の発明のように、上記(b)オレフィン系樹脂が、上記樹脂組成物中に平均粒子径0.5 μ m以下で分散していることが好ましい。これにより、請求項1の発明の効果が発揮できる上に、耐燃料透過性が更に向上する。更には、(b)オレフィン系樹脂は平均粒子径0.3 μ m以下で樹脂組成物中に分散していることが好ましい。これにより、更に耐燃料透過性が向上する。

【0052】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。以下の実施例において、材料特性の測定を下記の方法により行った。また熱安定性の指標としてMFR保持率、耐熱性の指標として80℃曲げ弾性率、耐薬品性の指標として耐油性(重量増加率)を以下の方法で測定した。これら材料物性測定に用いる各試験片は、射出成形(シリンダー温度320℃、金型温度130℃)で作成した。

【0053】[オレフィン系樹脂平均粒子径] 試験片としてASTM1号ダンベル片を上記の方法にて射出成形した。次に、ダンベル片の中心部から-20℃にて0.1 μ m以下の薄片を切削し、透過型電子顕微鏡で観察した際の任意の100ヶのエラストマー分散部分について、まずそれぞれの最大径と最小径を測定して平均値を求め、その後それらの数平均値を求めた。

【0054】[引張破断伸度] ASTM-D638に従って引張破断伸度を測定した。

[アイゾット衝撃強度] 射出成形により試験片を作成し、ノッチを付け、ASTM-D256に従ってノッチ付アイゾット衝撃強度を測定した。

【0055】[80℃曲げ弾性率] ASTM-D790

に従い、80℃にて測定した。

〔MFR保持率、MF60/MF5〕測定温度315.5℃、荷重0.49MPa(5000g)とし、ASTM-D1238-86に準ずる方法で、滞留時間5分のMFR(MF5)及び滞留時間60分のMFR(MF60)をそれぞれ測定し、両者の比(MF60/MF5)を%により表示した。滞留により増粘した場合は、低い値を示し、粘度低下した場合は100%以上となる。

〔0056〕〔耐油性〕試験片としてASTM1号ダンベル片を上記の方法にて射出成形し、冷凍機油(JIS 2種、ISO56 日本サン石油製 スニソSG)中、100℃にて70時間浸漬後、重量変化を測定し、重量増加率を%で表示した。

〔0057〕〔燃料透過係数〕射出成形で作製したプレートをもルトプレスして、厚み100~200μmの薄肉試料を作製し、これを評価試料とした。柳元製作所製差圧式ガス透過試験機(商品名:GTR-30XVT)を用いて、40℃における燃料ガスを評価試料に透過させた。透過させる燃料ガスとしては、Fuel C/エタノール=90/10(重量比)の割合で配合したものを20 用いた。Fuel Cは、トルエン/イソオクタン=50/50(重量比)の割合の混合溶液である。評価試料を透過したガスをガスクロマトグラフにより検出した。

〔0058〕以下の方法により2種類のPPS樹脂を調製した。

(1) PPS-1の調製

攪拌機付きオートクレーブに硫化ナトリウム9水塩6.005kg(25モル)、酢酸ナトリウム0.656kg(8モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略す)5kgを仕込み、窒素を通じながら徐々に30 205℃まで昇温させ、水3.6リットルを留出した。次に反応容器を180℃に冷却後、1,4-ジクロロベンゼン3.727kg(25.35モル)ならびにNMP3.7kgを加えて、窒素下に密閉し、225℃まで昇温して5時間反応後、270℃まで昇温させ3時間反応した。冷却後、反応生成物を温水で5回洗浄した。次に100℃に加熱されたNMP10kg中に投入して、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、さらに熱湯で数回洗浄した。これを90℃に加熱されたpH4の酢酸水溶液25リットル中に投入し、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、濾過のpHが7になるまで約90℃のイオン交換水で洗浄後、80℃で24時間減圧乾燥して、MFR100(g/10min)のPPS-1を得た。

〔0059〕(2) PPS-2の調製

攪拌機付きオートクレーブに硫化ナトリウム9水塩6.005kg(25モル)、酢酸ナトリウム0.656kg(8モル)及びN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略す)5kgを仕込み、窒素を通じながら徐々に205℃まで昇温し、水3.6リットルを留出した。次に反応容器を180℃に冷却後、1,4-ジクロロベン 50

ゼン3.756kg(25.55モル)ならびにNMP3.7kgを加えて、窒素下に密閉し、270℃まで昇温後、270℃で2.5時間反応した。冷却後、反応生成物を温水で5回洗浄した。次に100℃に加熱されたNMP10kg中に投入して、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、さらに熱湯で数回洗浄した。これを90℃に加熱されたpH4の酢酸水溶液25リットル中に投入し、約1時間攪拌し続けた後、濾過し、濾過のpHが7になるまで約90℃のイオン交換水で洗浄した。80℃で24時間減圧乾燥して、MFR300(g/10min)のPPS-2を得た。なお、PPS-1、2のMFRは、測定温度315.5℃、荷重0.49MPa(5000g)とし、ASTM-D1238-86に準ずる方法で測定した。

〔0060〕以下の5種類のオレフィン系樹脂を準備した。

(1) オレフィン-1:エチレン/グリシジルメタクリレート=8/12重量%共重合体

(2) オレフィン-2:エチレン/1-ブテン共重合体 密度864kg/m³ MFR=3.5g/10min (荷重0.21MPa(2160g)、190℃、ASTM-D1238に従う方法)

(3) オレフィン-3:エチレン/1-ブテン共重合体 密度861kg/m³ MFR=0.5g/10min (荷重0.21MPa(2160g)、190℃、ASTM-D1238に従う方法)

(4) オレフィン-4:エチレン/プロピレン=85/15モル%共重合体

(5) オレフィン-5:ポリエチレン 密度955kg/m³ MFR=0.03~0.07g/10min (荷重0.21MPa(2160g)、190℃、ASTM-D1238に従う方法)

〔0061〕以下の酸化防止剤を準備した。

(1) フェノール系-1:3,9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン

(2) フェノール系-2:ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(3) リン系-1:ビス(2,4-ジ-クミルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト

〔0062〕以下のように結晶核剤及びその他の樹脂を準備した。

(1) 結晶核剤:PEEK(ポリエーテルエーテルケトン) 熔融粘度、0.38~0.50KN·s/m² (AMG/VX/12)

(2) その他の樹脂:ナイロン12 東レ(株)製 "アミラン" CM5051F

(3) その他の樹脂: HDPE (比較例4用) 高密度
ポリエチレン MFR2.0 (190℃、荷重0.21
MPa (2160g)) 日本ポリオレフィン (株) 製
ジェレックスKM458A

*例5用) 平均分子量24000、宇部興産製 302
4U
【0063】
【表1】

(4) その他の樹脂: PA12 (ナイロン12) (比較*
(表1))

			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
PPS樹脂	PPS-1	重量部	100	100	100				100	100
	PPS-2	重量部				100	100	100		
オレフィン系樹脂	オレフィン-1	重量部	6	10	12	15	29	11	25	25
	オレフィン-2	重量部								
	オレフィン-3	重量部	12	15	20	30		33	42	42
	オレフィン-4	重量部					14			
	オレフィン-5	重量部						11		
	合計	重量部	18	25	32	45	43	55	67	67
酸化防止剤	フェノール系-1	重量部	0.2	0.2	0.4	0.3			0.5	
	フェノール系-2	重量部					2.9			
リン系-1	重量部	0.2	0.2	0.4	0.3				0.5	
	PEEK	重量部	0.05		0.05					
結晶核剤	ナイロン12	重量部						67		
オレフィン系樹脂平均粒子径			μm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3
引張破断伸度			%	50	75	100	65	65	150	120
アイゾット衝撃強度			J/m	700	770	720	690	730	864	700
80℃曲げ弾性率			MPa	1700	1400	1100	900	930	1200	600
MFR保持率 [MF60/MF5]			%	90	85	90	85	90	—	75
耐油性 重量増加率			%	0.03	0.05	0.2	0.8	1.0	6.2	1.4
燃料透過係数 (*)				6.6×10^{-18}	1.17×10^{-17}	1.67×10^{-17}	3.01×10^{-17}	3.17×10^{-17}	8.33×10^{-17}	2.00×10^{-16}

(*) FuelC/エタノール=90/10 (重量比) 測定温度:40℃ 単位: mol・m/m²・s・Pa

【0064】

※ ※【表2】

			比較例				
			1	2	3	4	5
PPS樹脂	PPS-1	重量部	100	100	100		
	PPS-2	重量部					
オレフィン系樹脂	オレフィン-1	重量部		5	42		
	オレフィン-2	重量部					
	オレフィン-3	重量部			80		
	オレフィン-4	重量部					
	オレフィン-5	重量部					
	合計	重量部		5	122		
酸化防止剤	フェノール系-1	重量部		0.2	0.2		
	フェノール系-2	重量部					
リン系-1	重量部			0.2	0.2		
	PEEK	重量部					
結晶核剤	ナイロン12	重量部					
オレフィン系樹脂平均粒子径			μm	—	0.2	0.3	—
引張破断伸度			%	6	12	70	—
アイゾット衝撃強度			J/m	38	60	650	250
80℃曲げ弾性率			MPa	3500	2100	500	70
MFR保持率 [MF60/MF5]			%	140	100	30	400
耐油性 重量増加率			%	0	0	2.8	—
燃料透過係数 (*)			mol・m/m ² ・s・Pa	1.00×10^{-18}	2.33×10^{-18}	2.33×10^{-15}	3.33×10^{-15}

(*) FuelC/エタノール=90/10 (重量比) 測定温度:40℃

【0065】実施例1～8

上記各成分を表1に示す割合でドライブレンドした。この中、オレフィン系樹脂は、PPS樹脂100重量部に対して10～100重量部の範囲で添加した。ドライブレンド後、シリンダー温度290～320℃に設定した2軸押出機で熔融混練した。2軸押出機のスクリー回転速度は、実施例1～7については200～250rpm、実施例8については100rpmとした。熔融混練

時の樹脂温度は、実施例1～7については345～355℃、実施例8については320～323℃であった。得られた押出品をストランドカッターによりペレット化した。120℃で1晩乾燥したペレットを用い、MFR保持率の測定を行った。また、上記各成分から、シリンダー温度320℃、金型温度130℃にて射出成形して試験片を作成し、引張破断伸度、アイゾット衝撃強度、80℃曲げ弾性率、耐油性及び燃料透過係数の評価を行

った。これらの結果を表1に示した。また、図1には、燃料透過係数の結果を示した。

【0066】比較例1～5

PPS-1のみの樹脂組成物を比較例1、100重量部のPPS-1に対して添加したオレフィン系樹脂量が10重量部未満の場合を比較例2、100重量部を超える場合を比較例3とした。上記その他の樹脂(3)(HDPE)のみの樹脂組成物を比較例4とした。上記その他の樹脂(4)(PA12)のみの樹脂組成物を比較例5とした。上記比較例1～5の樹脂組成物について、実施例1と同様にペレタイズ、評価を行い、結果を表2、図1に示した。

【0067】上記実施例1～8及び比較例4、5の結果を比較して説明する。実施例1～8は、オレフィン系樹脂が、PPS樹脂100重量部に対して10～100重量部の範囲で添加されており、燃料透過係数が $3.3 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 以下と小さく、耐燃料透過性に優れていた。また、高い引張破断伸度及びアイゾット衝撃強度を有し、柔軟性及び耐衝撃性にも優れていた。以上のように、実施例1～8の樹脂組成物は、耐燃料透過性に優れ、かつ耐衝撃性及び耐熱性にも優れ、極めて実用性が高く、燃料系部品に適した材料であることが判明した。

【0068】またPPS樹脂100重量部に対して10～60重量部のオレフィン系樹脂を添加した場合(実施例1～6)は、さらに燃料透過係数が小さく、PA12

(比較例5)より耐燃料透過性に優れ、更に耐衝撃性にも優れ、また、HDPE(比較例4)に対しても同等の衝撃性能で、かつ耐燃料透過性に格段に優れる。また、PPS樹脂100重量部に対して10～45重量部のオレフィン系樹脂を添加した場合(実施例1～5)は、さらに燃料透過係数が小さく、実用的に殆ど透過しないレベルであった。また、80℃曲げ弾性率もPA12(比較例5)とHDPE(比較例4)に比較して格段に優れ、耐衝撃性の相反特性である耐熱性にも優れる。また、実施例7と実施例8とを比較すると、オレフィン系樹脂の平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の場合には、特に引張破断伸度及び耐燃料透過性に優れることがわかる。

【0069】オレフィン系樹脂が10重量部未満の場合(比較例1、2)には、耐燃料透過性に優れるが、引張破断伸度及びアイゾット衝撃強度は小さかった。また、オレフィン系樹脂が100重量部を超える場合(比較例3)は、引張破断伸度及びアイゾット衝撃強度は大きいですが、燃料透過係数が大きくなりPPS樹脂本来の耐熱性及び耐油性も低下した。

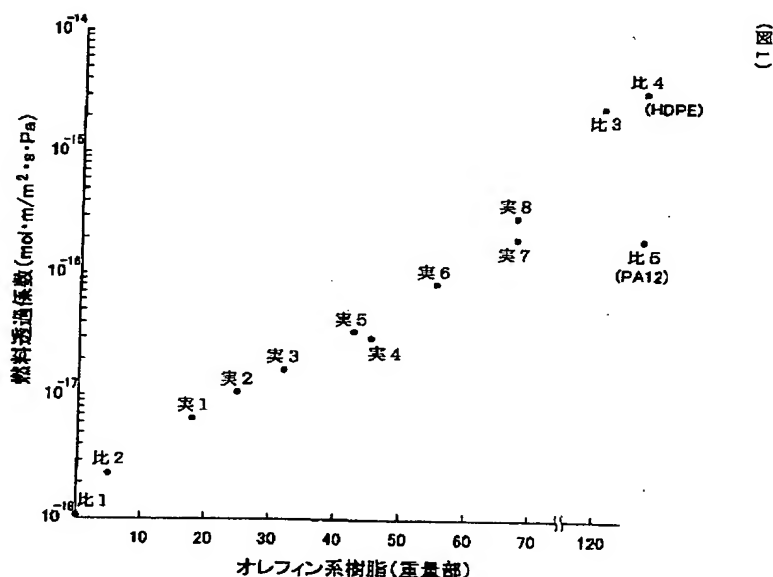
【0070】

【発明の効果】本発明によれば、耐燃料透過性に優れ、かつ耐衝撃性及び耐熱性にも優れる燃料系部品を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～8及び比較例1～5におけるオレフィン系樹脂の含量と燃料透過係数との関係を示す図。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小泉 順二
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内
(72)発明者 近藤 国芳
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内
(72)発明者 松本 道吉
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 山見 純裕
愛知県名古屋市中村区名駅南1丁目24番30
号 東レ株式会社名古屋支店内
(72)発明者 森實 摂郎
愛知県名古屋市中村区名駅南1丁目24番30
号 東レ株式会社名古屋支店内
Fターム(参考) 3D038 CA25 CC20
4J002 BB03X BB05X BB07X BB08X
BB12X BB14X BB15X BB17X
BB18X BB21X BN03X BN06X
BN07X CD19X CN01W CN03W
FD030 FD070 FD160 FD200
GG01 GM00 GN00